

ee)

**MIXED CRYSTAL OF OXYTITANIUMPHTHALOCYANINE AND  
HYDROXYMETALPHTHALOCYANINE, ITS PRODUCTION AND  
ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR****Publication number:** JP4351673**Publication date:** 1992-12-07**Inventor:** NUKADA KATSUMI; IMAI AKIRA; DAIMON KATSUMI;  
IIJIMA MASAKAZU; SAKAGUCHI YASUO**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:****- international:** **C09B47/04; C09B67/22; C09B67/50; G03G5/06;  
C09B47/04; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7):  
C09B47/04; C09B67/22; C09B67/50; G03G5/06****- european:****Application number:** JP19910150872 19910528**Priority number(s):** JP19910150872 19910528**Report a data error here****Abstract of JP4351673**

**PURPOSE:**To provide a mixed oxytitaniumphthalocyanine crystal suited to produce a highly sensitive electrophotographic photoreceptor excellent in stability in repeated use and environmental stability, a process for producing the same, and a highly sensitive electrophotographic photoreceptor excellent in stability in repeated use and environmental stability. **CONSTITUTION:**The title mixed crystal comprises oxytitaniumphthalocyanine and at least one hydroxymetal phthalocyanine. The central metal of the hydroxymetalphthalocyanine is selected from among aluminum, gallium, indium, silicon, germanium and tin. The mixed crystal is useful as a charge generator of an electrophotographic photoreceptor.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

***This Page Blank (uspto)***

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-351673

(43) 公開日 平成4年(1992)12月7日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50		Z 7306-4H		
47/04		8619-4H		
67/22		Z 7306-4H		
G 0 3 G 5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数16(全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平3-150872

(22) 出願日 平成3年(1991)5月28日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 額田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72) 発明者 大門 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

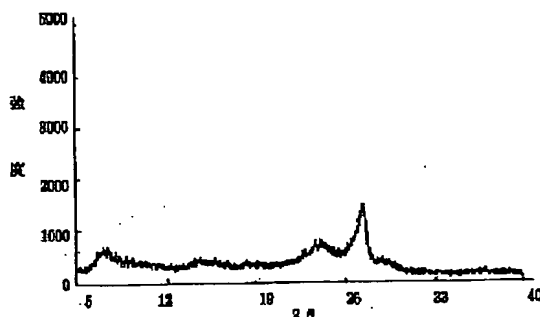
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとの混合結晶、その製造方法および電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を作製するのに適したオキシチタニウムフタロシアニンを含む混合結晶およびその製造方法を提供する。本発明の他の目的は、繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を提供することにある。

【構成】 フタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンと少なくとも1種のヒドロキシメタルフタロシアニンとからなる。そのヒドロキシメタルフタロシアニンの中心金属は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、シリコン、ゲルマニウムおよび錫から選択される。このフタロシアニン混合結晶は、電子写真感光体の電荷発生材として有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシチタニウムフタロシアニンと少なくとも1種のヒドロキシメタルフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶。

【請求項2】 ヒドロキシメタルフタロシアニンの中心金属が、アルミニウム、ガリウム、インジウム、シリコン、ゲルマニウム、錳であることを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項3】 ヒドロキシメタルフタロシアニンの混合比が60重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項4】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 6.8^\circ, 15.5^\circ, 23.8^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシアルミニウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項5】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 8.3^\circ, 12.3^\circ, 16.6^\circ, 26.5^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項6】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 7.5^\circ, 16.3^\circ, 25.3^\circ, 26.3^\circ, 28.6^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項7】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 6.9^\circ, 15.5^\circ, 23.5^\circ, 26.3^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項8】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 7.0^\circ, 9.6^\circ, 16.9^\circ, 27.3^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシシリコンフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項9】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 27.2^\circ$ に最も強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンとからなる請求項1記載の混合結晶。

【請求項10】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 7.2^\circ, 11.8^\circ, 17.4^\circ, 27.2^\circ$ および $28.8^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とする請求項9記載の混合結晶。

【請求項11】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 7.4^\circ, 12.6^\circ, 27.2^\circ$ および $28.5^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とする請求項9記載の混合結晶。

【請求項12】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 12.0^\circ, 12.8^\circ, 16.0^\circ, 18.6^\circ, 27.2^\circ$ および $30.1^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とする請求項9記載の混合結晶。

【請求項13】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^\circ) = 7.0^\circ, 12.8^\circ, 16.9^\circ, 26.7^\circ$ に強い回折ピークを有することを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンとからなる請求項1記載のフタロシアニン混合結晶。

【請求項14】 オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニン、または、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化メタルフタロシアニンを濃硫酸に溶解、またはスラリー化した後、有機溶剤、または、水と少なくとも1種の有機溶剤との混合液中で再析出させ、得られたオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンの混合結晶を、さらに有機溶剤で処理することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の混合結晶の製造方法。

【請求項15】 導電性支持体上に、オキシチタニウムフタロシアニンと少なくとも1種のヒドロキシメタルフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶を電荷発生材として含有する感光層を設けてなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項16】 フタロシアニン混合結晶が、請求項2ないし請求項13記載のフタロシアニン混合結晶から選択された少なくとも1種である請求項15記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の技術分野】 オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとの混合結晶およびそれを含有する電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 オキシチタニウムフタロシアニンは高感度を示し、近年特に注目されており、そして、種々の結晶系のものが電子写真感光体の電荷発生材として有効なものとして提案されている。たとえば、特開昭61-217050号公報には $\alpha$ 型のものが、特開昭59-49544号公報には $\beta$ 型のものが、特開昭62-256865号公報にはC型のものが、特開昭62-67094号公報にはD型のものが、特開昭64-17066号公報にはY型のものが、特開平1-299874には $\gamma$ 型のものが、特開平2-9969号公報には $\omega$ 型のものが、開示されている。また、X線回折スペクトルにおい

て、 $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$  付近にピークを有するものとして、上記D型のものが知られている。一方、特開平1-142659号、同2-70763号、同2-170166号、同2-272067号および同特開平2-280169号公報には、オキシチタニウムフタロシアニンと他のフタロシアニンとの混晶、あるいは、単純混合したものを電子写真感光体の電荷発生材として用いることが開示されている。しかし、オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとの混合結晶については何ら報告されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記種々のオキシチタニウムフタロシアニンおよび混合結晶は、電荷発生材として有用なものであるが、未だ十分なものではない。たとえば、特開昭62-67094号公報に記載の、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=27.3^\circ$ に最も強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンは、非常に高感度ではあるが、繰り返し安定性、特に低温下での環境安定性に問題があった。したがって、本発明の目的は、繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を作製するのに適したオキシチタニウムフタロシアニンを含む混合結晶およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、繰り返し安定性、環境安定性に優れた高感度の電子写真感光体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、オキシチタニウムフタロシアニンについて、その繰り返し安定性および低温下での環境安定性が劣ることの原因を究明した結果、それがオキシチタニウムフタロシアニンに取り込まれた結晶水の脱離にあることをつきとめ、本発明を完成するに至った。すなわち、ある種のヒドロキシメタルフタロシアニンが、たとえば、Phthalocyanine Compounds (F. H. Moser, A. L. Thomas Reinhold Publishing Co. 1963)に記載されているように、水和物を形成することから、ヒドロキシメタルフタロシアニンに結晶水担持の機能を担わせ、繰り返し安定性、環境安定性の改善をはかるべく、オキシチタニウムフタロシアニンと種々のヒドロキシメタルフタロシアニンとで混合結晶を形成させることを検討した。その結果、オキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン、あるいはオキシチタニウムフタロシアニンとジハロゲン化ゲルマニウムフタロシアニンを濃硫酸に溶解、あるいは、スラリー化したのち、水と少なくとも1種以上の有機溶剤の混合液中で再析出させ、得られたオキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンの混合結晶をさらに有機溶剤で処理すると、従来知られていなかった新規の混合結晶が形成できることを見出した。そしてこの混合結

晶においては、従来のアシッドベースティングなど水のみで再析出させることにより得られたものに比べ、水に不溶であった不純物が取り除かれる結果、この混合結晶を電荷発生材として用いると、繰り返し安定性、環境安定性、感度の優れた電子写真感光体が得られることを見出した。更にまた、その他の種々のヒドロキシメタルフタロシアニンについても、得られる混合結晶を用いて形成される電子写真感光体は、繰り返し安定性、環境安定性、感度が優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 【0005】本発明のフタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンと少なくとも1種のヒドロキシメタルフタロシアニンとからなることを特徴とする。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のフタロシアニン混合結晶の好ましいものとして、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )にオキシチタニウムフタロシアニンに由来する次の強い回折ピークを有するものをあげることができる。

(a) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=9.2^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $20.7^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に強い回折ピークを有するもの(例えば、図24)

(b) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=7.6^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $17.2^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に強い回折ピークを有するもの(例えば図26)

(c) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=9.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $23.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に強い回折ピークを有するもの(例えば図16)

(d) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=7.4^\circ$ 、 $11.1^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $20.1^\circ$ 、 $26.6^\circ$ 、 $29.2^\circ$ に強い回折ピークを有するもの(例えば、図25)

【0007】本発明のフタロシアニン混合結晶の好ましい具体例としては、次のものが例示できる。

(1) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=6.8^\circ$ 、 $15.5^\circ$ 、 $23.8^\circ$ に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシアルミニウムフタロシアニンとの混合結晶(図17)

(2) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=8.3^\circ$ 、 $12.3^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $26.5^\circ$ に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンとの混合結晶。(図19)

(3) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=7.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンとの混合結晶(図31)

(4) ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $=6.9^\circ$ 、 $1$

5

5. 5°、23. 5°、26. 3°に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンとの混合結晶(図33)

(5) ブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 7. 0°、9. 6°、16. 9°、27. 3°に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシシリコンフタロシアニンとの混合結晶(図20)

(6) ブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 7. 0°、12. 8°、16. 9°、26. 7°に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンとの混合結晶(図22)

【0008】また、本発明のフタロシアニンとの混合結晶が、オキシチタニウムフタロシアニンとジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンとよりなる場合には、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 27. 2°に最も強い回折ピークを有するものを好ましいものとしてあげることができる。それらの具体例としては、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 7. 2°、11. 8°、17. 4°、27. 2°および28. 8°に強い回折ピークを有するもの(図42)、ブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 7. 4°、12. 6°、27. 2°および28. 5°に強い回折ピークを有するもの(図43)、および、ブラッグ角( $2\theta \pm 0. 2^\circ$ ) = 12. 0°、12. 8°、16. 0°、18. 6°、27. 2°および30. 1°に強い回折ピークを有するもの(図44)をあげることができる。

【0009】本発明の上記フタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとを用いて作製される。オキシチタニウムフタロシアニンは、フタロニトリルと四塩化チタンとを適当な有機溶媒中で反応させたのち加水分解する方法、ジイミノイソインドリンとチタニウムテトラアルコキサイドとを適当な有機溶媒中で反応させる方法など公知の方法で合成することができる。また、ヒドロキシメタルフタロシアニンは、ハロゲン化メタルとフタロニトリルあるいはジイミノイソインドリンとを適当な有機溶媒中で反応させたのちアルカリ加水分解あるいは酸加水分解など公知の方法で合成することができる。

【0010】本発明のフタロシアニン混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとを、乳鉢、ボールミル、サンドミル、アトライター等を用いて、乾式粉碎するか、乾式粉碎したのち適当な溶剤を用いて溶剤処理するか、適当な溶剤を用いて湿式粉碎することにより得ることができる。また、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化メタルフタロシアニン、または、オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとを、無機酸もしくは有機酸と有機溶剤との混合溶液、または、有機酸もしくは有機酸と有機溶剤との混合溶液に溶解またはスラリ

6

一化した後、有機溶剤、水、または水と有機溶剤との混合溶剤中に滴下して、再析出し、十分に酸を水または水と有機溶剤との混合溶剤、または有機溶剤で洗浄除去したのち、適当な有機溶剤中で攪拌またはボールミル等でミリングして得ることもできる。

【0011】無機酸としては、硫酸、リン酸等が使用できるが、硫酸が好ましい。有機酸としては、クロル酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲン化酢酸類、スルホン酸類が使用できる。また、有機溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、エーテル、ジオキサン、THF等のエーテル類等が用いられる。

【0012】オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化メタルフタロシアニン、または、オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとを濃硫酸に溶解またはスラリー化する場合、その比率は、99/1~30/70、好ましくは、97/3~40/60の範囲で用いられる。また、濃硫酸の濃度は、70~100%、好ましくは90~99%のものが使用される。濃硫酸の量は、硫酸塩を形成できる量であれば如何なる量でもかまわないが、処理操作の容易性、廃液処理の問題から、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化メタルフタロシアニン、または、オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンを合わせた重量に対して、3~60倍が好ましい。

【0013】溶解あるいはスラリー化の温度としては、-10℃~200℃、好ましくは0~60℃が用いられる。無機酸もしくは無機酸と有機溶剤との混合溶液または有機酸もしくは有機酸と有機溶剤との混合溶液の量としては、フタロシアニンと塩を形成する量であればよく、特に限定されないが、フタロシアニンに対し、2等量以上の酸を用いることが好ましい。無機酸と有機溶剤との比、有機酸と有機溶剤との比は如何なる値でもかまわない。

【0014】酸処理後、溶剤による再析出を行い、その後、所望により有機溶剤で処理するが、その際に用いる有機溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、あるいは、これら有機溶剤と、水との混合溶液等が用いられる。水と有機溶剤との混合系の場合には、この混合比(容量)として、水/有機溶剤=1/99~95/5、

好ましくは30/70~90/10の範囲に設定され

る。再析出に用いる有機溶剤の使用量は、濃硫酸溶液または、スラリー重量に対して、2~50倍、好ましくは5~20倍の範囲に設定される。溶剤処理の温度としては、0℃~溶剤の沸点以下、好ましくは、10℃~60℃が用いられる。溶剤量としては、混合結晶が触れる程度以上あればよく、特に制限はない。オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとの混合比も特に制限はないが、塗布液の安定性、分散性等から、ヒドロキシメタルフタロシアニンを60重量%以下にするのが好ましい。

【0015】オキシチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとの混合結晶は、電子写真用の電荷発生材として有用である。これら混合結晶を用いることにより、同一のタイプの結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンのみの結晶を用いた場合よりも、繰り返し安定性、特に低温下での環境安定性に優れた電子写真感光体を得ることが可能である。また、本発明の上記混合結晶は、オキシチタニウムフタロシアニンのみでは得られなかった新規な結晶型のものであり、これらを用いて繰り返し安定性、環境安定性の優れた電子写真感光体を得ることができる。

【0016】次に本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶を用いた感光体の構成例を図67、68を参照して説明する。第67図および第68図は、本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図である。第67図(a)~(d)は、感光層が積層型構成を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に電荷発生層2が形成され、その上に電荷輸送層3が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に電荷輸送層3が設けられ、その上に電荷発生層2が設けられている。また、(c)および(d)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。また第68図は、感光層が単層構造を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に光導電層5が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。

【0017】本発明の電子写真感光体が、第67図に記載のごとき積層型構成を有する場合において、電荷発生層は、上記オキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶、及び結着樹脂から構成される。結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリ

ジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂をあげることができる。

【0018】電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上記オキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶を分散させることによって形成することができる。その場合、使用するオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶と結着樹脂との配合比は、40:1~1:10、好ましくは10:1~1:4である。オキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶の比率が高すぎる場合には、塗布液の安定性が低下し、低すぎる場合には、感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。

【0019】使用する溶剤としては、下層を溶解しないものから選択するのが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。

【0020】塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を用いることができる。また、乾燥は、高温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、50~200℃の温度で5分~2時間の範囲で静止又は送風下で行うことができる。また、電荷発生層の膜厚は、通常、0.05~5μm程度になるように塗布される。

【0021】電荷輸送層は、電荷輸送材料及び結着樹脂より構成される。電荷輸送材料としては、例えば、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物、スチルベン化合物等、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。更にまた、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリ-N-ビニルフェニルアントラセン、ポリ

ビニルピレン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルアセナフチレン、ポリグリシジルカルバゾール、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の光導電性ポリマーがあげられ、これ等はそれ自体で層を形成してもよい。また、結着樹脂としては、上記した電荷発生層に使用されるものと同様な絶縁性樹脂が使用できる。

【0022】電荷輸送層は、上記電荷輸送材料と結着樹脂及び上記と同様な下層を溶解しない有機溶剤とを用いて塗布液を調製した後、同様に塗布して形成することができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比（重量部）は、通常5：1～1：5の範囲で設定される。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5～50μm程度に設定される。

【0023】電子写真感光体が、第68図に記載のごとき単層構造を有する場合においては、感光層は上記のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶が電荷輸送材料及び結着樹脂よりなる層に分散された構成を有する光導電層よりなる。その場合、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は、1：20～5：1、オキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶と電荷輸送材料との配合比は、1：10～10：1程度に設定するのが好ましい。電荷輸送材料及び結着樹脂は、上記と同様なものが使用され、上記と同様にして光導電層が形成される。

【0024】導電性支持体としては、電子写真感光体として使用することが公知のものならば、如何なるものでも使用することができる。本発明において、導電性支持体上に下引き層が設けられてもよい。下引き層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を阻止するために有効であり、感光層の帯電性を高める作用がある。さらに感光層と導電性支持体との密着性を高める作用もある。下引き層を構成する材料としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、セルロースエーテル類、セルロースエステル類、ポリアミド、ポリウレタン、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等があげられる。下引き層の膜厚は、0.05～2μm程度に設定するのが好ましい。

#### 【0025】

##### 【実施例】

##### 合成例1

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、チタニウムテトラブトキシド17部を1-クロルナフタレン200部中に入れ、窒素気流下190℃において5時間反応させた後、生成物をろ過し、アンモニア水、水、アセトンで

洗浄して、オキシチタニウムフタロシアニン40部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図1に示す。

##### 【0026】合成例2

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、塩化アルミニウム7部をキノリン185部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させた後、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄し、乾燥して、クロルアルミニウムフタロシアニン結晶24部を得た。このクロルアルミニウムフタロシアニン結晶3部を濃硫酸60部に0℃にて溶解した後、5℃の蒸留水450部に滴下し、結晶を再析出させた。蒸留水、希アンモニア水、蒸留水で洗浄後乾燥し、2.5部のヒドロキシアルミニウムフタロシアニン結晶を得た。得られたヒドロキシアルミニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図2に示す。

##### 【0027】合成例3

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、三塩化ガリウム9.1部をキノリン230部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させた後、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄し、乾燥して、クロルガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。このクロルガリウムフタロシアニン結晶3部を濃硫酸60部に0℃にて溶解した後、5℃の蒸留水450部に滴下し、結晶を再析出させた。蒸留水、希アンモニア水、蒸留水で洗浄後乾燥し、2.5部のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図3に示す。

##### 【0028】合成例4

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、三塩化インジウム11.4部をキノリン230部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させたのち、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄したのち、乾燥して、クロルインジウムフタロシアニン結晶29部を得た。このクロルインジウムフタロシアニン結晶3部を水酸化ナトリウム1.5部、ピリジン17.5部、蒸留水70部の混合液に加え、15時間還流した。結晶をろ過し、蒸留水で洗浄したのち乾燥して、1.8部のヒドロキシインジウムフタロシアニン結晶を得た。得られたヒドロキシインジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図4に示す。

##### 【0029】合成例5

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、四塩化シリコン34部をキノリン220部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させた後、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄し、乾燥して、ジクロルシリコンフタロシアニン結晶21部を得た。このジクロルシリコンフタロシアニン結晶3部を濃硫酸60部に0℃にて溶解した後、5℃の蒸留水450部に滴下して、結晶を再析出させた。蒸留水、希アンモニア水、蒸留水で洗浄した後、乾燥して、2.3部のジヒドロキシシリコンフ



タロシアン結晶を得た。得られたジヒドロキシシリコンフタロシアン結晶の粉末X線回折図を、図5に示す。

#### 【0030】合成例6

1. 3-ジイミノイソインドリン30部、四塩化ゲルマニウム11部をキノリン220部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させた後、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄し、乾燥して、ジクロルゲルマニウムフタロシアン結晶29部を得た。得られたジクロルゲルマニウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を、図6に示す。このジクロルゲルマニウムフタロシアン結晶3部を濃硫酸60部に0℃にて溶解した後、5℃の蒸留水450部に滴下して、結晶を再析出させた。蒸留水、希アンモニア水、蒸留水で洗浄後乾燥し、2. 9部のジヒドロキシゲルマニウムフタロシアン結晶を得た。得られたジヒドロキシゲルマニウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を、図7に示す。その赤外吸収スペクトルを図60に示す。

#### 【0031】合成例7

1. 3-ジイミノイソインドリン30部、塩化第錫9.8部をキノリン220部に入れ、窒素気流下200℃において3時間反応させた後、生成物をろ過し、アセトン、メタノールで洗浄した後、乾燥して、ジクロル錫フタロシアン結晶31部を得た。このジクロルスズフタロシアン結晶3部を水酸化ナトリウム0.75部、ピリジン17.5部、蒸留水70部の混合液に加え、7時間還流した。結晶をろ過し、蒸留水で洗浄した後乾燥して、1. 8部のジヒドロキシ錫フタロシアン結晶を得た。得られたジヒドロキシ錫フタロシアン結晶の粉末X線回折図を、図8に示す。

#### 【0032】実施例1

合成例1でオキシチタニウムフタロシアン結晶9部と合成例2で得たヒドロキシアルミニウムフタロシアン結晶1部を濃硫酸500部に入れ、0℃において2時間攪拌した後、メタノール2000部、蒸留水2000部の混合溶液中に混合溶液の温度5℃以下でよく攪拌しながら滴下した。結晶をろ過し、蒸留水で洗浄した後乾燥して、8部のオキシチタニウムフタロシアン-ヒドロキシアルミニウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図9に示す。

#### 【0033】実施例2

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶5部と合成例2で得たヒドロキシアルミニウムフタロシアン結晶5部を用いた以外は、実施例1と同様にして7. 7部のオキシチタニウムフタロシアン-ヒドロキシアルミニウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図10に示す。

#### 【0034】実施例3

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶9部と合成例3で得たヒドロキシガリウムフタロシアン

結晶1部を用いた以外は、実施例1と同様にして8. 1部のオキシチタニウムフタロシアン-ヒドロキシガリウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図11に示す。

#### 【0035】実施例4

合成例1で得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶5部と合成例3で得たヒドロキシガリウムフタロシアン結晶5部を用いた以外は、実施例1と同様にして8. 7部のオキシチタニウムフタロシアン-ヒドロキシガリウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図12に示す。

#### 【0036】実施例5

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶5部と合成例5で得たジヒドロキシシリコンフタロシアン結晶5部を用いた以外は、実施例1と同様にして8. 4部のオキシチタニウムフタロシアン-ジヒドロキシシリコンフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図13に示す。

#### 【0037】実施例6

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶9部と合成例6で得たジヒドロキシゲルマニウムフタロシアン結晶1部を用いた以外は、実施例1と同様にして7. 6部のオキシチタニウムフタロシアン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図14に示す。

#### 【0038】実施例7

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアン結晶5部と合成例6で得たジヒドロキシゲルマニウムフタロシアン結晶5部を用いた以外は、実施例1と同様にして6. 2部のオキシチタニウムフタロシアン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図15に示す。

#### 【0039】実施例8

実施例1で得た混合結晶1. 6部を蒸留水7. 6部、モノクロロベンゼン1. 2部中、50℃において1時間加熱した後、結晶をろ過し、メタノールで洗浄、乾燥して、1. 4部のオキシチタニウムフタロシアン-ヒドロキシアルミニウムフタロシアン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図16に示す。

#### 【0040】実施例9~14

実施例1で得た混合結晶1. 6部の代わりに実施例2~7で得た混合結晶1. 6部を用いた以外は、実施例8と同様にして溶剤処理を行った。粉末X線回折図を図17~図22に示す。なお、各実施例において用いた混合結晶および粉末X線回折図の関係を表1にまとめて示す。

#### 【0041】

#### 【表1】

実施例No.	用いた混合結晶	粉末X線回折図
実施例9	実施例2	図17
実施例10	実施例3	図18
実施例11	実施例4	図19
実施例12	実施例5	図20
実施例13	実施例6	図21
実施例14	実施例7	図22

## 【0042】実施例15

実施例1で得た混合結晶0.5部を塩化メチレン15ml、1mmφのガラスビーズ30部共に容積100mlのガラス容器に入れ、150rpmで24時間ミリングした後、結晶をろ過し、乾燥して、0.4部のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図23に示す。

## 【0043】実施例16~33

混合結晶と溶剤を表2の組合せの通りにして、実施例15と同様のミリング処理を行った。粉末X線回折図を、図24~図41に示す。

## 【0044】

## 【表2】

実施例No.	用いた混合結晶	用いた溶剤	粉末X線回折図
実施例16	実施例1	モノクロロベンゼン	図24
実施例17	実施例1	エチレングリコール	図25
実施例18	実施例1	DMF	図26
実施例19	実施例2	エチレングリコール	図27
実施例20	実施例2	DMF	図28
実施例21	実施例3	エチレングリコール	図29
実施例22	実施例3	THF	図30
実施例23	実施例4	塩化メチレン	図31
実施例24	実施例4	エチレングリコール	図32
実施例25	実施例4	DMF	図33
実施例26	実施例6	モノクロロベンゼン	図34
実施例27	実施例6	THF	図35
実施例28	実施例6	エチレングリコール	図36
実施例29	実施例6	DMF	図37
実施例30	実施例7	塩化メチレン	図38
実施例31	実施例7	モノクロロベンゼン	図39
実施例32	実施例7	エチレングリコール	図40
実施例33	実施例7	DMF	図41

## 【0045】実施例34

実施例6で得られた混合結晶0.5部を塩化メチレン15部、1mmφのガラスビーズ30部とともに容積100mlのガラス容器に入れ、150rpmで24時間ミリングしたのち、結晶をろ過、乾燥して、0.4部の本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図42に示す。その $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ を拡大して図56に示す。赤外吸収スペ

トルを図61に示す。

## 【0046】実施例35

溶剤としてメチルエチルケトンを用いたほかは、実施例34と同様にして、0.3部のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図43に示す。赤外吸収スペクトルを図62に示す。

## 【0047】実施例36

実施例7で得られた混合結晶を用いたほかは、実施例35と同様にして、0.4部の本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を、図44に示す。赤外吸収スペクトルを図63に示す。

## 【0048】比較例1

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶10部のみを用いたほかは実施例1と同様にして、8.2部のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末X線回折図を、図45に示す。

## 【0049】比較例2

比較例1のオキシチタニウムフタロシアニン結晶1.6部を蒸留水7.6部、モノクロロベンゼン1.2部中、50℃において1時間加熱した後、結晶をろ過し、メタノールで洗浄、乾燥して、1部の特開昭64-17066号公報に記載のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末X線回折図を、図46に示す。赤外吸収スペクトルを図64に示す。図46の $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ を拡大して図57に示す。また、実施例34と比較例1で得た結晶を1:1で混合したものの粉末X線回折図を、図58に示す。図58には明らかに27.2℃のピークにショルダーが観測され、実施例34と比較例1の結晶型が異なっていることを示している。

## 【0050】比較例3

比較例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例15と同様にしてオキシチタニウムフタロシアニン結晶0.4部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図47に示す。

## 【0051】比較例4

比較例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例17と同様にしてオキシチタニウムフタロシアニン結晶0.4部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図48に示す。

## 【0052】比較例5

合成例1で得たオキシチタニウムフタロシアニン結晶とトルエンを溶剤として用いた以外は、実施例15と同様にしてオキシチタニウムフタロシアニン結晶0.4部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図49に示す。

## 【0053】比較例6~11

合成例2~7で得たヒドロキシメタルフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例15と同様にして、結晶ヒドロキシメタルフタロシアニンを得た。粉末X線回折図を図50~図55に示す。なお、各実施例において用いた混合結晶および粉末X線回折図の関係を表3にまとめて示す。

## 【0054】

## 【表3】

比較例No.	用いた結晶	粉末X線回折図
比較例6	合成例2	図50
比較例7	合成例3	図51
比較例8	合成例4	図52
比較例9	合成例5	図53
比較例10	合成例6	図54
比較例11	合成例7	図55

## 【0055】比較例12

フタロジニトリル97.5部を $\alpha$ -クロロナフタレン750部中に加え、窒素気流下よく攪拌したのち四塩化チタン22部を滴下した。滴下終了後、徐々に昇温し、200℃で3時間反応した。反応終了後100℃まで放冷し、析出した結晶をろ過し、あらかじめ100℃に加熱しておいた $\alpha$ -クロロナフタレン200部で洗浄し、さらに、 $\alpha$ -クロロナフタレン300部、メタノール300部で洗浄した。ついで、メタノール800部に分散させ、還流温度で1時間懸濁し、結晶をろ過したのち、蒸留水700部に分散させ、60℃で1時間懸濁した。この水洗を10回繰り返した。最終ろ液のpHは6.0であった。得られたウェットケーキをフリーズドライして、オキシチタニウムフタロシアニン結晶70部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を、図59に示す。赤外吸収スペクトルを図65に示す。

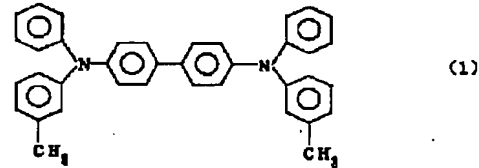
【0056】図61と図65の960 $\text{cm}^{-1}$ 付近を拡大し、図66a, bに示す。また、実施例34と比較例12で得られた結晶を1:1で混合したものの赤外吸収スペクトルを図66cに示す。図66a, b, cから明らかにこれら結晶型が異なっていることがわかる。

## 【0057】実施例37

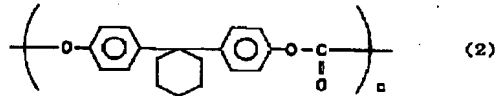
アルミニウムメッキ板上に、有機ジルコニウム化合物（商品名；オルガチックスZC540、松本製薬（株）製）10部、シランカップリング材（商品名；A1110、日本ユニカー（株）製）2部、イソプロピルアルコール30部、n-ブタノール30部からなる塗布液を用いて浸漬コーティング法で塗布し、150℃において5分間加熱乾燥して、膜厚0.1 $\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。次に、この下引き層に実施例8で得たオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシルミフタロシアニン

混合結晶0.1部をポリビニルブチラール（商品名；エスレックBM-S、積水化学（株）製）0.1部及びシクロヘキサノン10部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を浸漬コーティング法で塗布し、100℃において5分間加熱乾燥し、膜厚0.2 $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。次に、下記化合物（1）1部と下記構造式（2）で示されるポリ（4,4'-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート）1部を、モノクロロベンゼン8部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥し、膜厚20 $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。得られた電子写真感光体を、常温恒湿（20℃、40%RH）、低温低湿（10℃、15%RH）、高温高湿（28℃、80%RH）の各々の環境下で、静電複写試験装置（エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100、川口電気（株）製）を用いて、次の測定を行った。

## 【0058】



## 【0059】



【0060】VDDP：-6.0KVのコロナ放電を行って負帯電させ、1秒後の表面電位。

E1/2：バンドパスフィルターを用いて800nmに分光した光での電位の減衰率。

VRP：50 $\text{erg}/\text{cm}^2$ の白色光を0.5秒照射した後の表面電位。

$\Delta E1/2$ ：各環境下で測定された、上記E1/2の環境間における変動量。

$\Delta VDDP$ ：上記帯電、露光を1000回繰り返した後のVDDPと初期のVDDPの変動量。

$\Delta VRP$ ：上記帯電、露光を1000回繰り返した後のVRPと初期のVRPの変動量。

結果を表4に示す。

## 【0061】実施例38~65

電荷発生層に用いる電荷発生材と、表4に示すものに代えた以外は、実施例37と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。結果を表4に示す。

## 【0062】比較例13~23

電荷発生層に用いる電荷発生材と、表4に示すものに代えた以外は、実施例37と同様にして電子写真感光体を

作製し、同様に評価を行った。結果を表4に示す。

\*【表4】

【0063】

\*

	電荷発生材	電子写真感光体初期特性			安定性		耐久性	
		VDDP	E1/2	VRP	$\Delta E1/2$	$\Delta VDDP$	$\Delta VRP$	
		(V)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(V)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(V)	(V)	
実施例37	実施例8	-850	1.4	-2	0.1	10	5	
実施例38	実施例9	-800	4.0	-10	0.3	80	15	
実施例39	実施例10	-640	1.4	-2	0.1	12	5	
実施例40	実施例11	-700	4.0	-10	0.3	80	20	
実施例41	実施例12	-800	8.9	-8	0.3	25	20	
実施例42	実施例13	-650	1.3	-2	0.1	10	8	
実施例43	実施例14	-640	8.0	-10	0.2	25	15	
実施例44	実施例15	-810	2.3	-3	0.1	15	5	
実施例45	実施例16	-830	5.0	-12	0.3	85	20	
実施例46	実施例17	-830	7.5	-8	0.3	40	15	
実施例47	実施例18	-815	2.8	-4	0.1	15	4	
実施例48	実施例19	-820	7.9	-10	0.3	35	15	
実施例49	実施例20	-780	4.5	-20	0.3	95	20	
実施例50	実施例21	-815	2.3	-8	0.1	15	5	
実施例51	実施例22	-840	7.3	-5	0.2	80	15	
実施例52	実施例23	-750	4.0	-25	0.6	80	25	
実施例53	実施例24	-850	7.1	-5	0.2	20	15	
実施例54	実施例25	-800	4.1	-25	0.7	100	25	
実施例55	実施例26	-830	4.7	-10	0.2	25	15	
実施例56	実施例27	-820	2.3	-3	0.1	10	5	
実施例57	実施例28	-800	7.0	-8	0.2	20	10	
実施例58	実施例29	-820	8.7	-3	0.1	10	5	
実施例59	実施例30	-810	8.5	-10	0.3	85	20	

【0064】

(表4続き)

	電荷発生材	電子写真感光体初期特性			安定性		耐久性	
		VDDP	E1/2	VRP	$\Delta E1/2$	$\Delta VDDP$	$\Delta VRP$	
		(V)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(V)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(V)	(V)	
実施例60	実施例31	-625	7.0	-10	0.2	30	25	
実施例61	実施例32	-850	2.3	-20	0.2	30	15	
実施例62	実施例33	-780	6.9	-8	0.2	25	20	
実施例63	実施例34	-680	1.3	-2	0.1	10	8	
実施例64	実施例35	-850	1.4	-2	0.1	10	5	
実施例65	実施例36	-850	1.4	-2	0.2	10	5	
比較例13	比較例2	-680	1.4	-2	0.2	15	5	
比較例14	比較例3	-820	2.3	-8	0.2	20	10	
比較例15	比較例4	-850	8.0	-10	0.4	40	15	
比較例16	比較例5	-810	8.7	-15	0.3	40	25	
比較例17	比較例6	-750	4.3	-30	0.4	50	20	
比較例18	比較例7	-650	4.3	-30	0.8	120	25	
比較例19	比較例8	-630	8.3	-20	0.4	40	20	
比較例20	比較例9	-830	3.2	-30	0.5	35	25	
比較例21	比較例10	-830	8.0	-25	0.3	35	20	
比較例22	比較例11	-870	8.5	-35	0.5	30	30	
比較例23	比較例12	-850	1.7	-10	0.4	25	25	

【0065】

ン-ヒドロキシメタルフタロシアニンよりなる混合結晶

【発明の効果】本発明のオキシチタニウムフタロシアニ 50 は、新規な結晶型のものであって、電子写真感光体の電

荷発生材として優れたものであり、高い感度、優れた繰り返し安定性、および低温下での優れた環境安定性を有する電子写真感光体を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 オキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図2】 ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図3】 ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図4】 ヒドロキシインジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図5】 ジヒドロキシシリコンフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図6】 ジクロルゲルマニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図7】 ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図8】 ジヒドロキシ錫フタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図9】 実施例1のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図10】 実施例2のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図11】 実施例3のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図12】 実施例4のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図13】 実施例5のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシシリコンフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図14】 実施例6のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図15】 実施例7のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図16】 実施例8のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図17】 実施例9のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図18】 実施例10のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図19】 実施例11のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図20】 実施例12のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシシリコンフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図21】 実施例13のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

10 【図22】 実施例14のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図23】 実施例15のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図24】 実施例16のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

20 【図25】 実施例17のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図26】 実施例18のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図27】 実施例19のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図28】 実施例20のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

30 【図29】 実施例21のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図30】 実施例22のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図31】 実施例23のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

40 【図32】 実施例24のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図33】 実施例25のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシガリウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図34】 実施例26のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

50 【図35】 実施例27のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

晶の粉末X線回折図。

【図36】 実施例28のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図37】 実施例29のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図38】 実施例30のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図39】 実施例31のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図40】 実施例32のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図41】 実施例33のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図42】 実施例34のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図43】 実施例35のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図44】 実施例36のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図。

【図45】 比較例1のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図46】 比較例2の溶剤処理オキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図47】 比較例3のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図48】 比較例4のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図49】 比較例5のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図50】 比較例6のヒドロキシアリミニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図51】 比較例7のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図52】 比較例8のヒドロキシインジウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図53】 比較例9のジヒドロキシシリコンフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図54】 比較例10のジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図55】 比較例11のジヒドロキシ錫フタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図56】 第42図の $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ を拡大した拡大図。

【図57】 第46図の $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ を拡大した拡大図。

【図58】 実施例34と比較例1で得た結晶を1:1で混合したものの粉末X線回折図。

【図59】 比較例12のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図60】 合成例6のジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図61】 実施例34のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図62】 実施例35のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図63】 実施例36のオキシチタニウムフタロシアニン-ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニン混合結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図64】 比較例2のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図65】 比較例12のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図。

【図66】 図61、図65、および実施例34の結晶と比較例12の結晶を1:1で混合した混合結晶の $960\text{ cm}^{-1}$ 付近を拡大した拡大図。

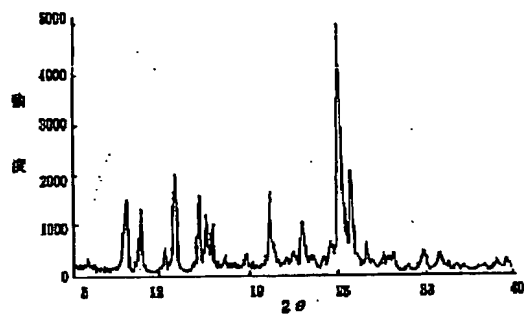
【図67】 本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図。

【図68】 本発明の電子写真感光体の他の層構成を示す模式図。

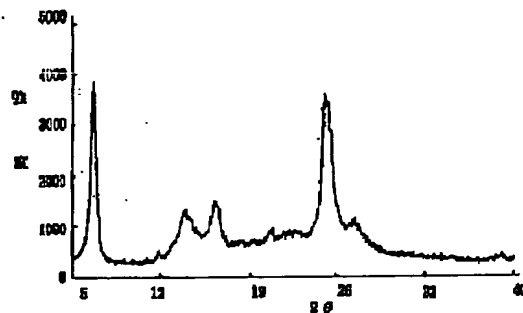
【符号の説明】

1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、4…下引き層、5…光導電層。

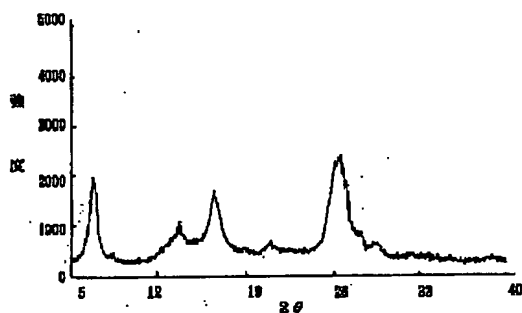
【図1】



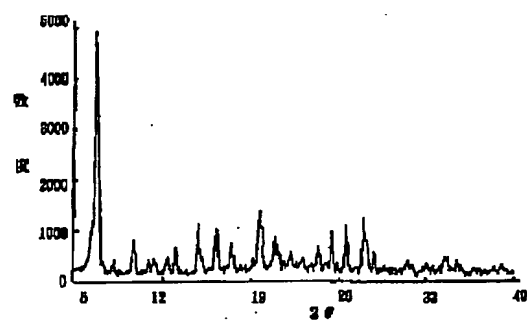
【図2】



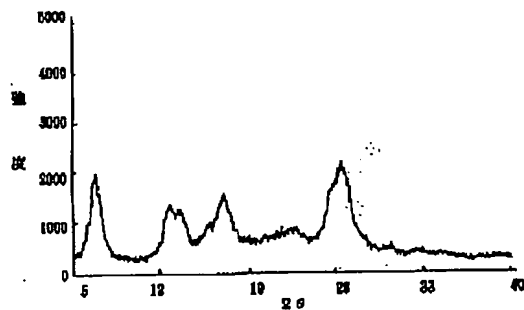
【図3】



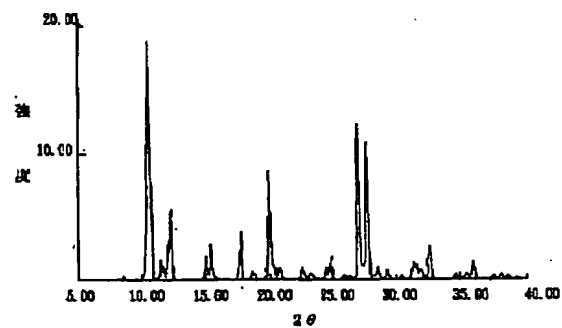
【図4】



【図5】



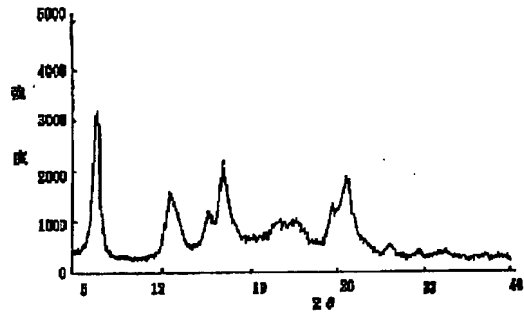
【図6】



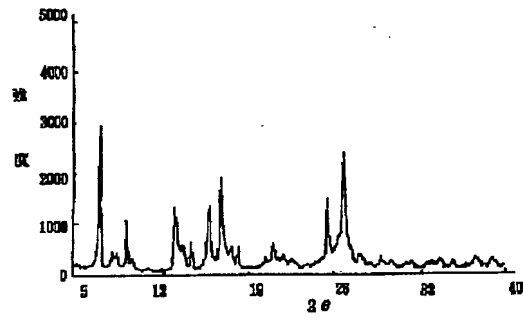
(14)

特開平4-351673

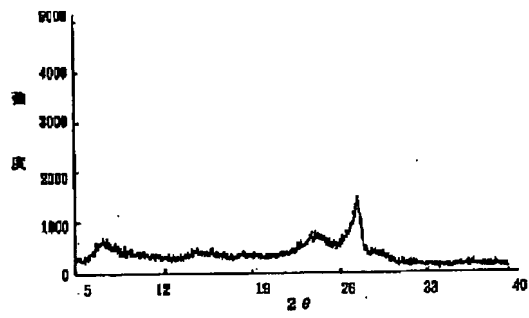
【図7】



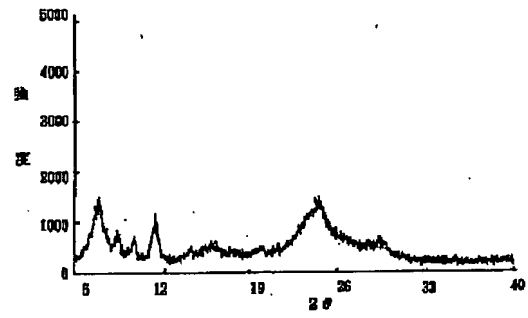
【図8】



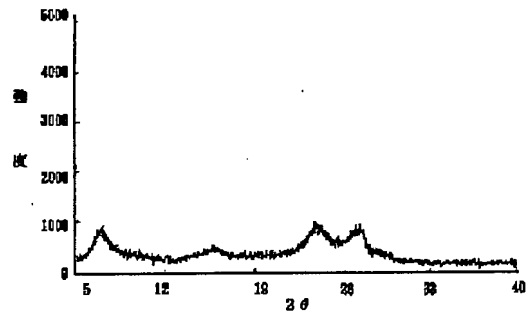
【図9】



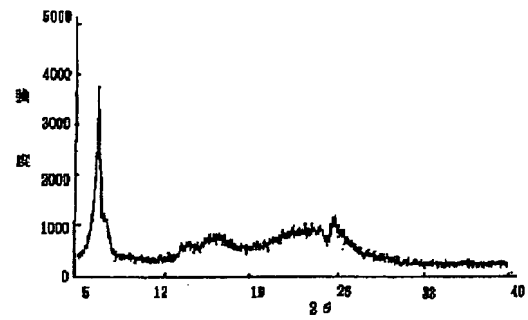
【図10】



【図11】



【図12】

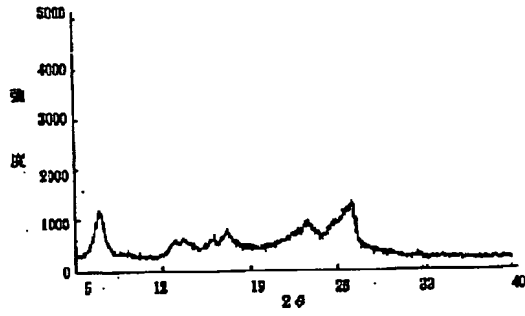




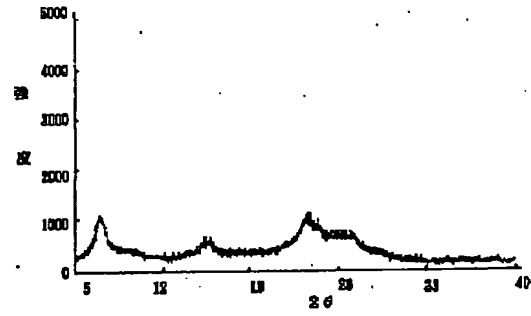
(15)

特開平4-351673

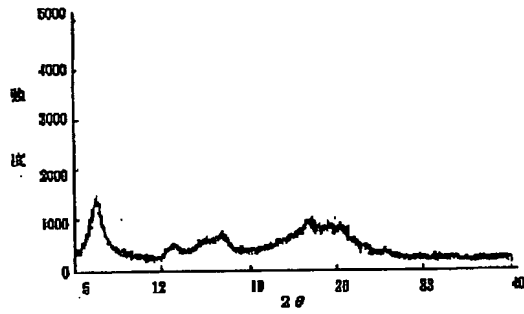
【図13】



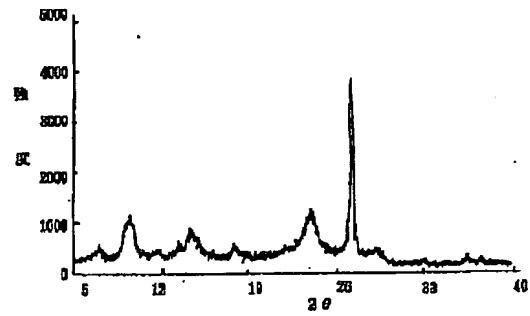
【図14】



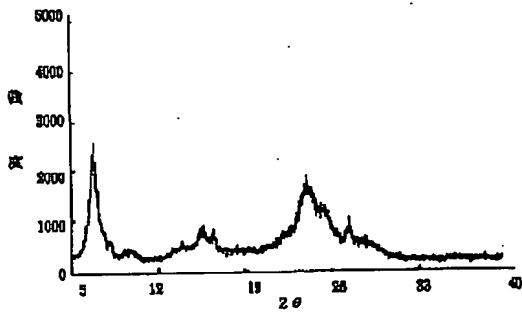
【図15】



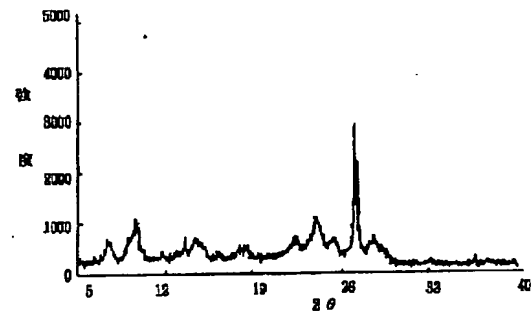
【図16】



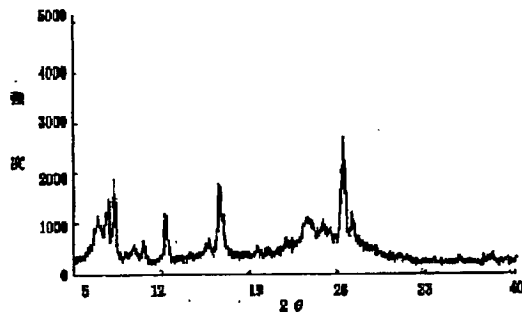
【図17】



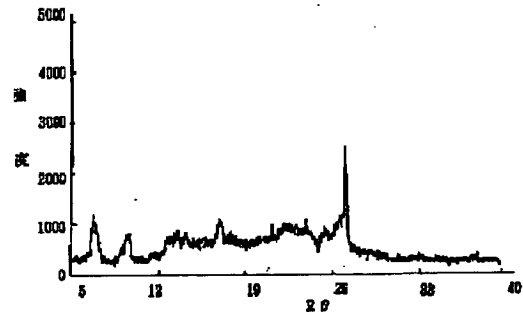
【図18】



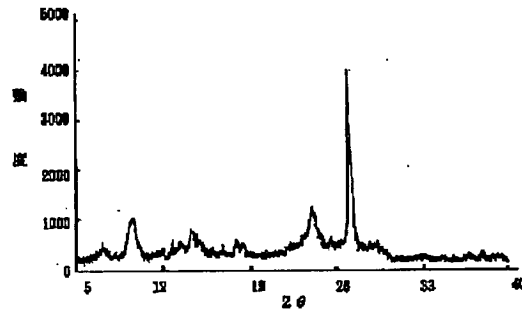
【図19】



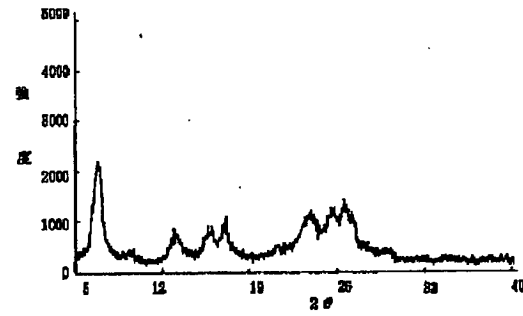
【図20】



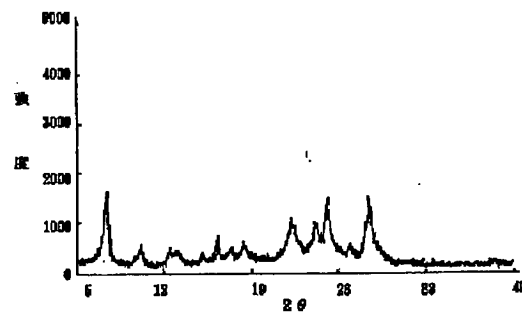
【図21】



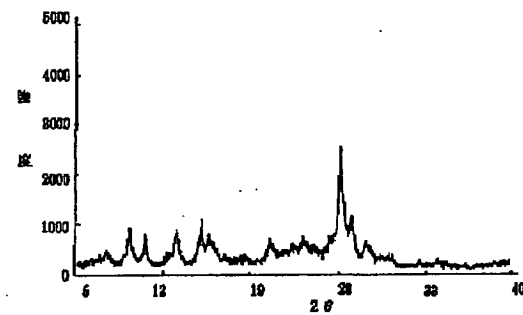
【図22】



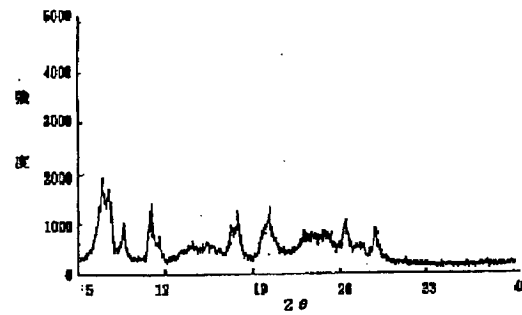
【図23】



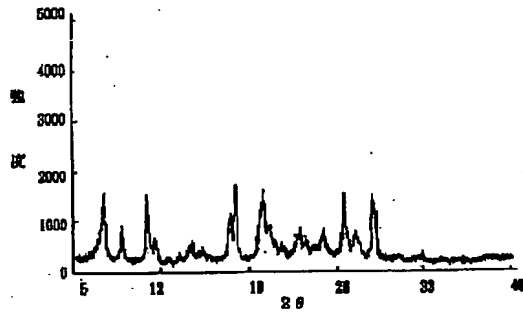
【図24】



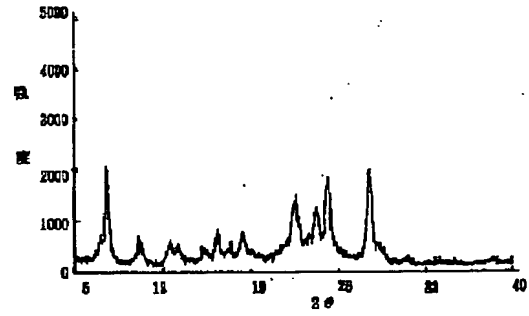
【図27】



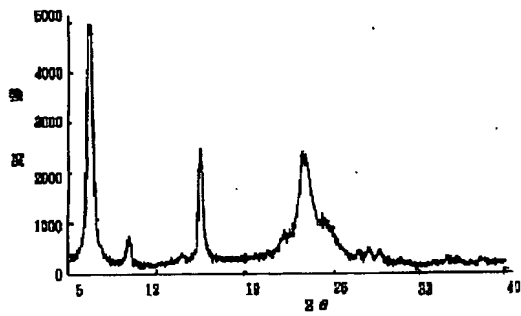
【図25】



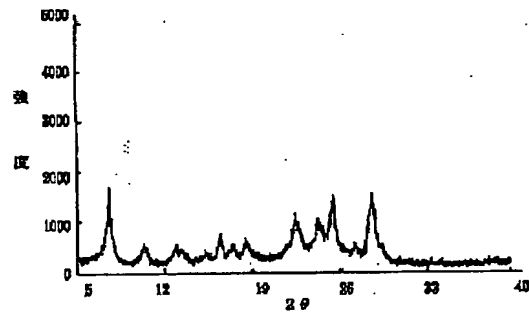
【図26】



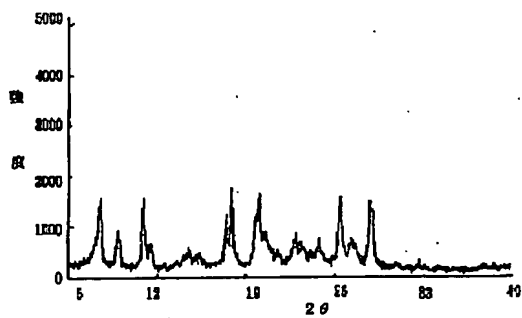
【図28】



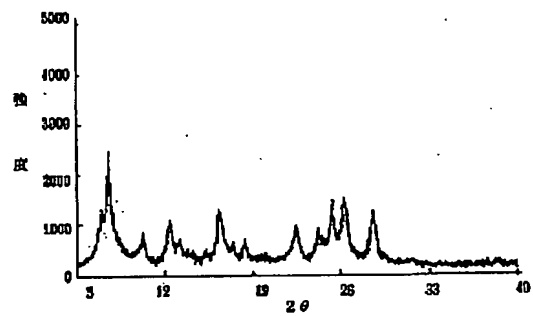
【図29】



【図30】



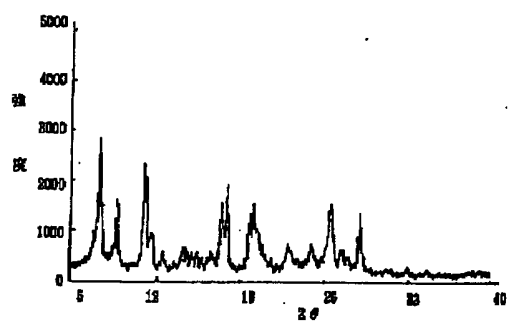
【図31】



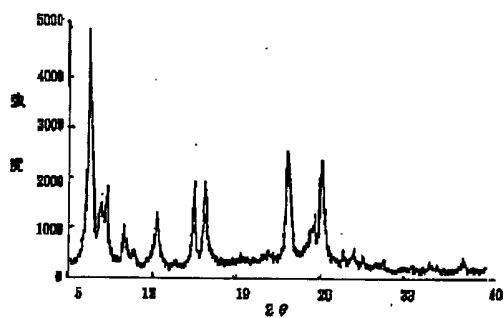
(18)

特開平4-351673

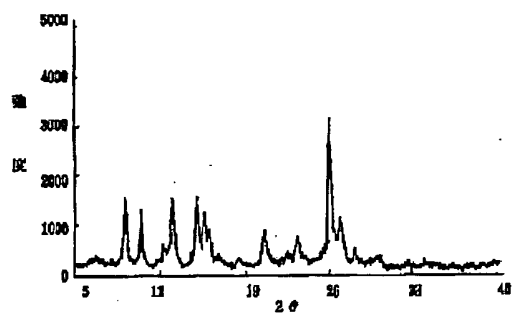
【図32】



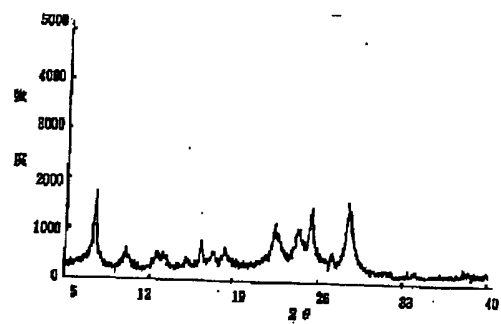
【図33】



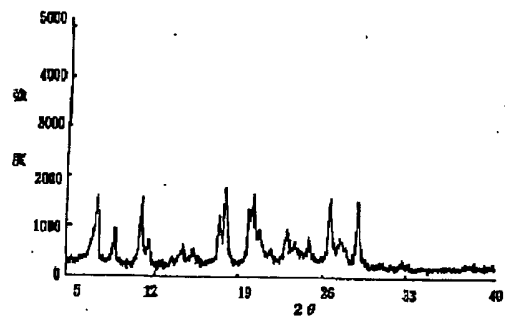
【図34】



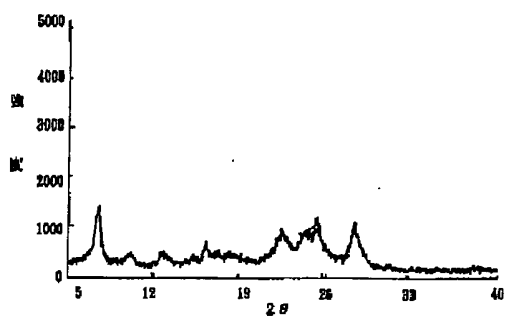
【図35】



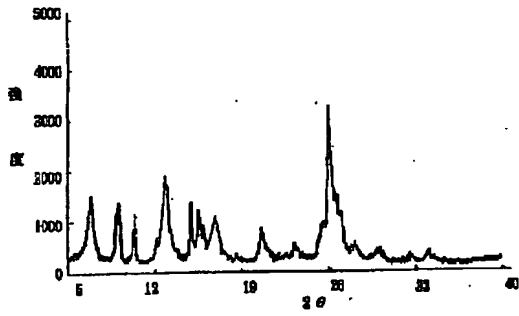
【図36】



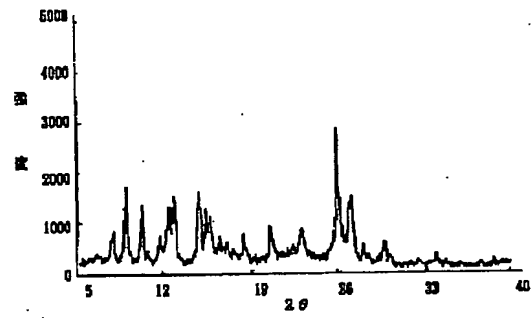
【図37】



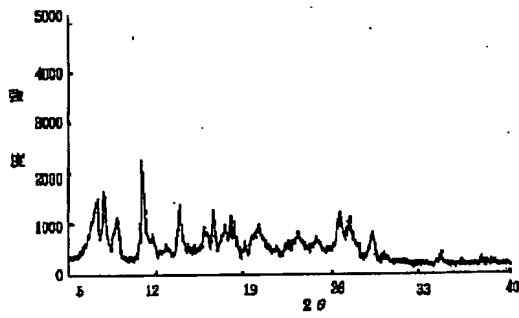
【図38】



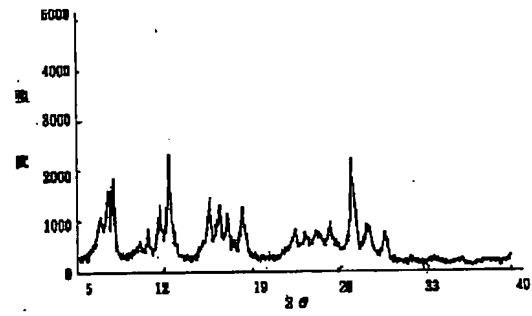
【図39】



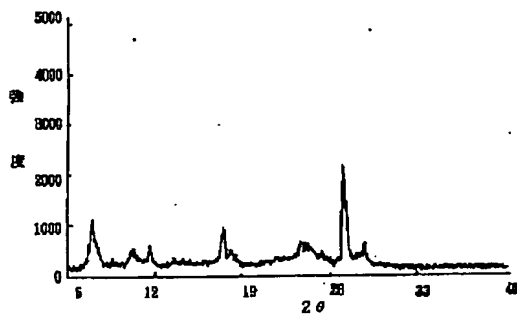
【図40】



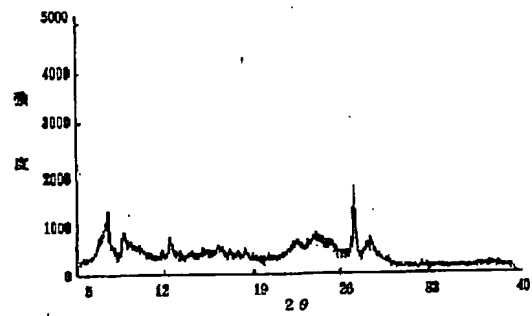
【図41】



【図42】



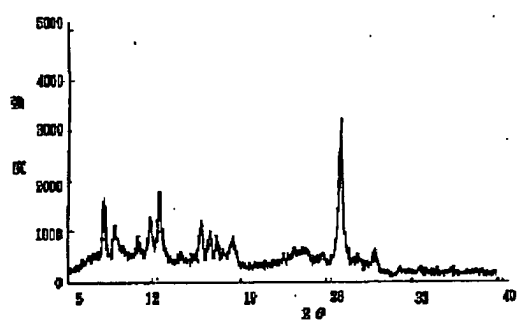
【図43】



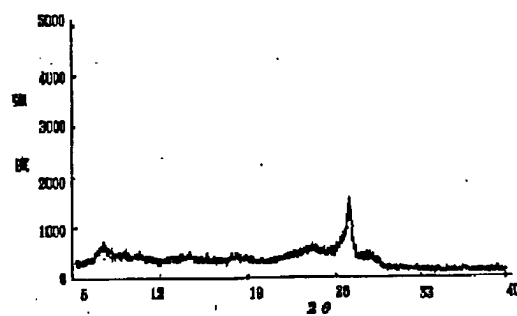
(20)

特開平4-351673

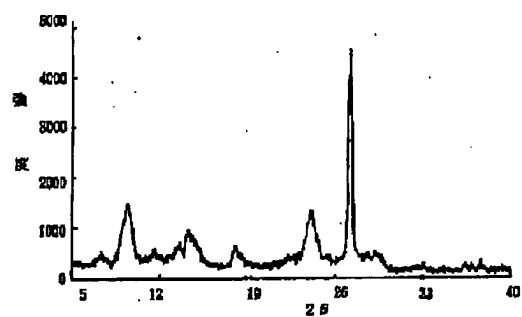
【図44】



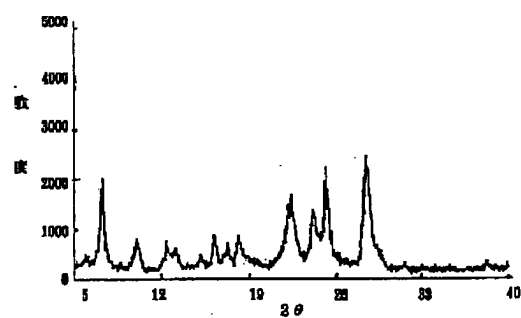
【図45】



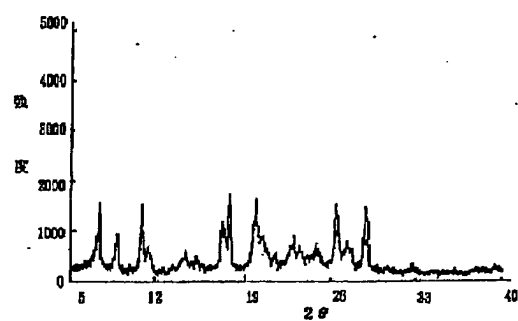
【図46】



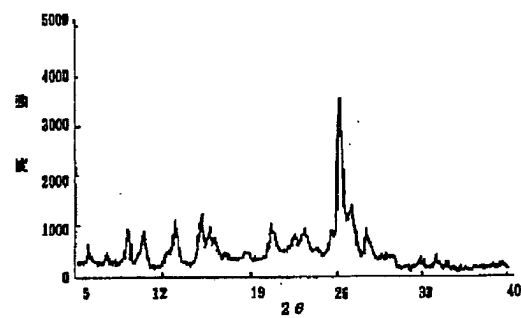
【図47】



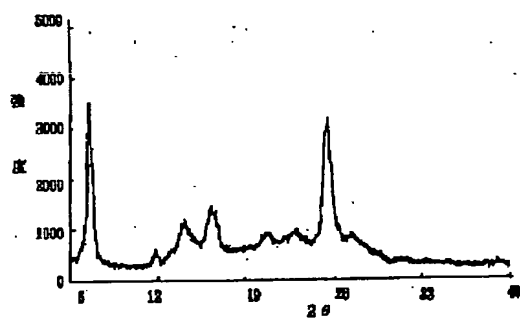
【図48】



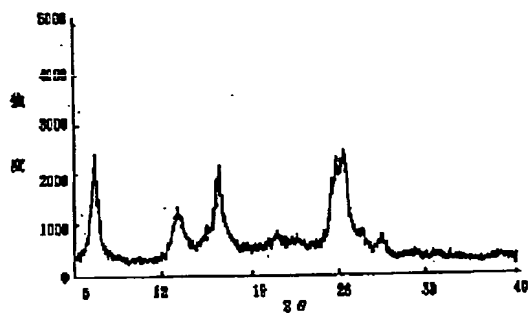
【図49】



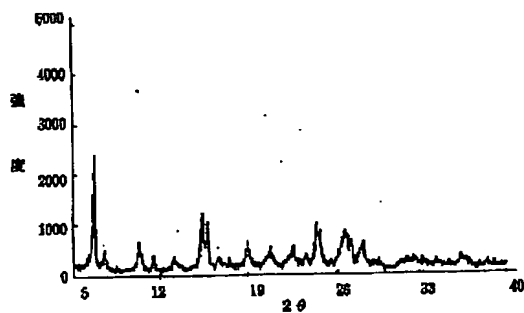
【図50】



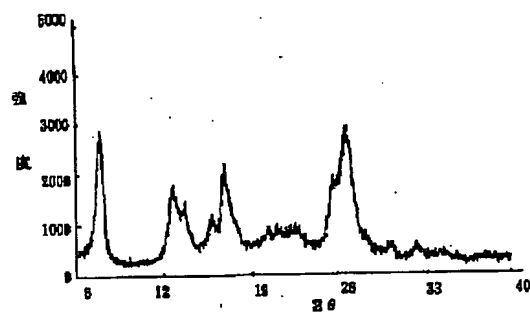
【図51】



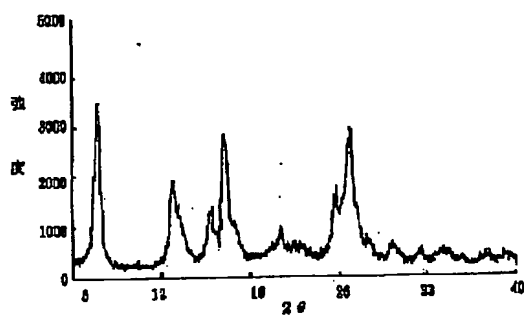
【図52】



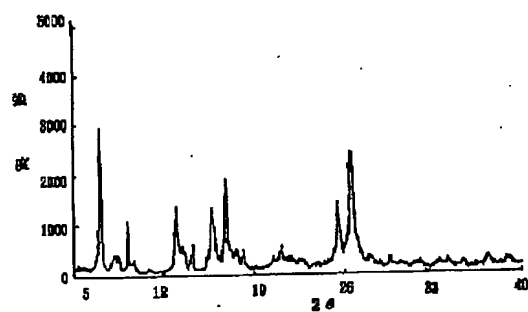
【図53】



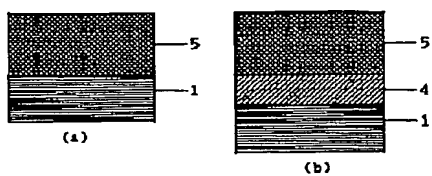
【図54】



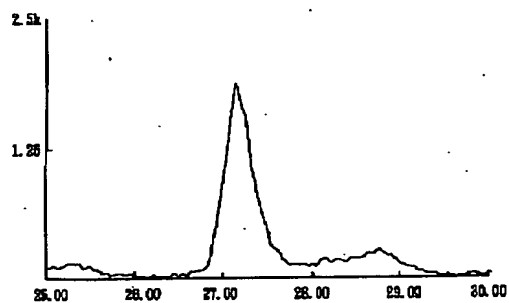
【図55】



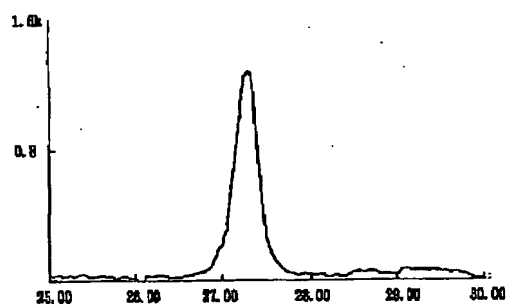
【図68】



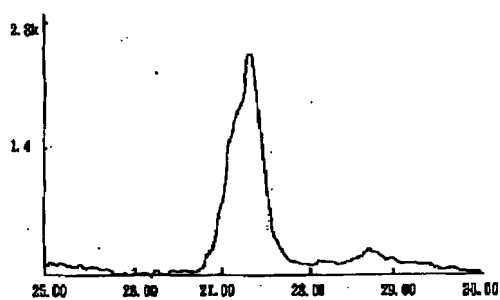
【図56】



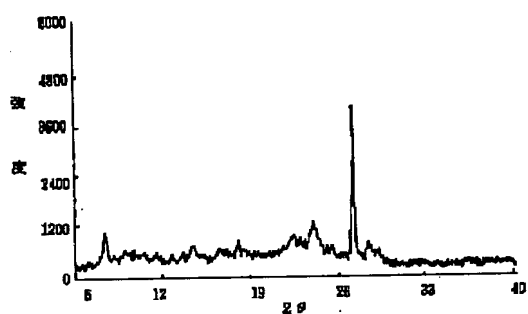
【図57】



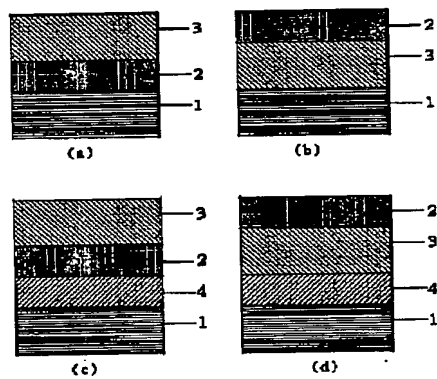
【図58】



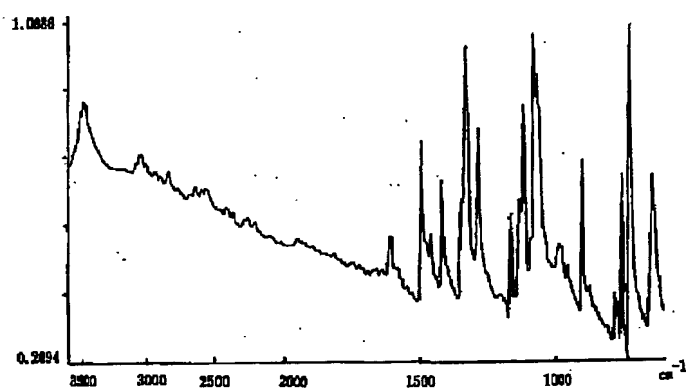
【図59】



【図67】



【図60】

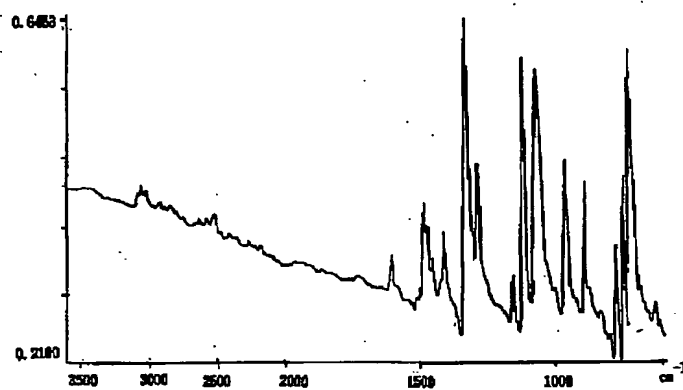




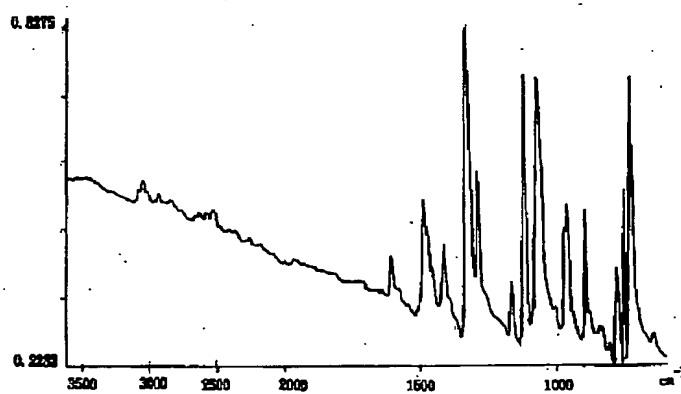
(23)

特開平4-351673

【図61】



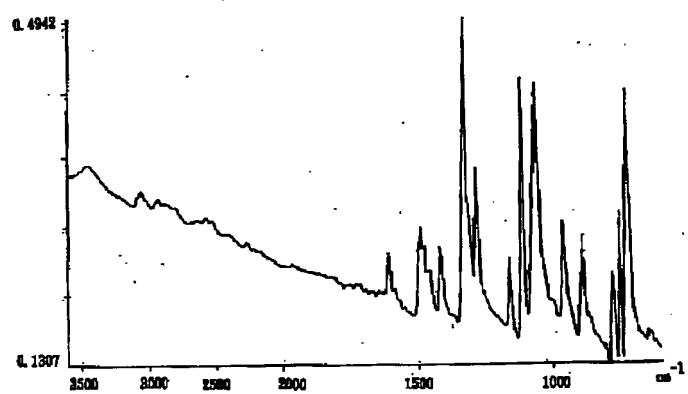
【図62】



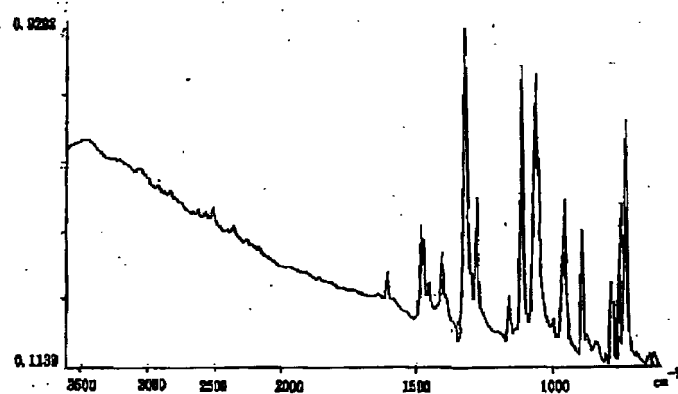
(24)

特開平4-351673

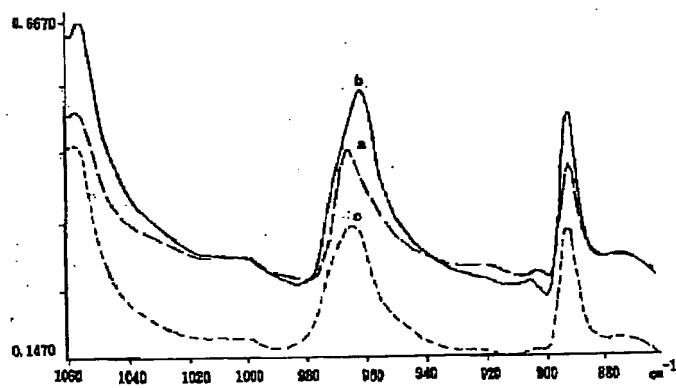
【図63】



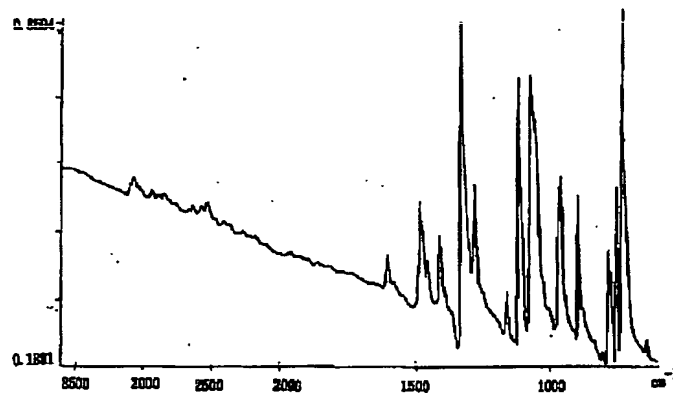
【図64】



【図66】



【図65】



---

フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正和  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 坂口 泰生  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成9年(1997)6月17日

【公開番号】特開平4-351673  
 【公開日】平成4年(1992)12月7日  
 【年通号数】公開特許公報4-3517  
 【出願番号】特願平3-150872  
 【国際特許分類第6版】

C09B 67/50  
 47/04  
 67/22  
 G03G 5/06 371

【F I】

C09B 67/50 Z 9356-4H  
 47/04 9356-4H  
 67/22 Z 9356-4H  
 G03G 5/06 371 6956-2C

【手続補正書】

【提出日】平成8年10月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】次に本発明のオキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶を用いた感光体の構成例を図67、68を参照して説明する。図67および図68は、本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図である。図67(a)~(d)は、感光層が積層型構成を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に電荷発生層2が形成され、その上に電荷輸送層3が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に電荷輸送層3が設けられ、その上に電荷発生層2が設けられている。また、(c)および(d)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。また図68は、感光層が単層構造を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に光導電層5が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明の電子写真感光体が、図67に記載のごとき積層型構成を有する場合において、電荷発生層

は、上記オキシチタニウムフタロシアニン-ヒドロキシメタルフタロシアニン混合結晶、及び結着樹脂から構成される。結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂をあげることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図56

【補正方法】変更

【補正内容】

【図56】 図42の $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ を拡大した拡大図。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図57

【補正方法】変更

【補正内容】

【図57】 図46の $2\theta = 25 \sim 30^\circ$ を拡大した拡大図。